

Szerves mikroszennyezők megkötődése és mozgékonyága talajokban

FILEP GYÖRGY

Agrártudományi Egyetem, Debrecen

Az utóbbi évtizedekben jelentősen megnőtt a környezetet veszélyeztető (a talajba, a felszíni vizekbe és a levegőbe jutó) káros anyagok mennyisége. A levegőben és a felszíni vizekben a szennyeződések általában gyorsan szétterjednek és felhígulnak, a talajba került anyagok viszont csak lassan - vagy gyakorlatilag nem - mozognak, lekötődnek, s esetenként nagymértékben felhalmozódhatnak.

A toxikus szerves szennyezőket kilenc nagy csoportba lehet besorolni (NEELY, 1982; SAMUILLAH, 1990): I. Peszticidek; II. Halogénezett alifás szénhidrogének; III. Halogénezett éterek; IV. Poliklórozott bifenilek (PCB); V. Monociklikus aromás szénhidrogének (MAH); VI. Ftálsavészterek; VII. Policiklikus aromás szénhidrogének (PAH = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons); VIII. Nitrozaminok; IX. Vegyes szerves szennyezők. Ezek közül egyesek környezetkárosító hatása csak lokálisan érvényesül, mások (pl. a peszticidek, a poliklórozott bifenilek, a nitrozaminok, a policiklikus aromás szénhidrogének) megjelenése széles körű.

A különböző funkciójú és változatos szerkezetű *peszticidek* közül a mezőgazdaságban a herbicideket használják nagyobb mennyiségben. A felhalmozódás veszélye elsősorban a lassan bomló, perzisztens szerek esetén áll fenn.

A *poliklórozott bifenilek* kizárólag ipari eredetűek. Vízben nem, vagy igen gyengén oldódó, hidrofób anyagok. Nagy viszkozitásuk, termikus és kémiai stabilitásuk miatt - többek között - hidraulikai folyadékokban, szigetelő- és hűtőanyagokban használhatók. Annak ellenére, hogy a fejlett országokban a gyártásukat mintegy másfél évtizede betiltották, a környezetben majdnem mindenütt előfordulnak. Egyrészt a PCB-tartalmú „fáradt” hulladékokból (párolgással) jelentős mennyiségben kerülnek a levegőbe, s onnan a talajra, másrészt a DDT bomlástermékének a DDE-nek átalakulása révén is képződnek.

A *nitrozaminok* vízben jól oldódó, illékony, fényérzékeny, karcinogén vegyületek. Viszonylag gyorsan lebomlanak. Részben ipari tevékenységekből származnak (gyógyszeripar, egyes növényvédő szerek, oldószerek, antioxidánsok, korróziógátlók), részben a biológiai N-transzformáció köztes termékeként - nitritionokból és aminosokból - a talajokban is képződnek.

A *policiklikus aromás szénhidrogének* (PAH) három vagy több aromás gyűrűt tartalmazó, hidrofób, rezisztens anyagok. A vegyületcsoport több tagjának rákkeltő hatása is bizonyított. A kőolaj képződése során, valamint a tüzelő- és üzemanyagok (tűzifa, szén, gázolaj, benzin) elégetésekor, vagy erdők, láppterületek stb. égésekor keletkeznek. Mindig megtalálhatók a füstgázokban és a gépjárművek kipufogó gázában. Az égéskor/égetéskor keletkező PAH a porszemcsékre tapadva a légáramlással együtt mozog, majd a légköri üledékek kísérőanyagaként bekerül a talajba és a felszíni vizekbe. Egyes területeken (kőolajvezetékek, kőolajfinomító üzemek, gázgyárak környékén) különösen jelentős a PAH-szennyeződés veszélye (BRÜMMER, 1989; LITZ, 1992).

Az apoláris molekulákból felépült hidrofób szerves vegyületek (pl. a peszticidek többsége, a poliklórozott bifenilek és a policiklikus aromás szénhidrogének) vízben igen gyengén, de apoláris oldószerekben meglehetősen jól oldódnak, így az emberi és állati szervezetbe jutva, a zsírszövetekben feldúsulhatnak.

A szennyező anyagok talaj általi megkötésének mértéke, erőssége, s az adszorpció mechanizmusa alapvetően a talajkolloidok mennyiségétől és minőségétől, illetve az adszorbeálódó anyag tulajdonságaitól (elektronszerkezetétől, molekuláinak/ionjainak méretétől, a vegyület vízzoldhatóságától stb.) függ. Az oldott részecskék mérete, töltése, polarizálhatósága szabja meg azt, hogy egy anyag megkötésénél milyen erők (kémiai kötőerők, H-kötés, Coulomb-erők, van der Waals erők) játszanak meghatározó szerepet.

A szerves mikroszennyezők a talajoldatban kationok, anionok vagy poláris és nem poláris molekulák formájában lehetnek jelen.

Kation típusú herbicidek a bipiridinium-sók: a dikvát és a parakvát. Vízben igen jól oldódnak és erősen kötődnek a talajkolloidokhoz. Savanyú talajban, a kolloidok pH-függő töltéseinek protonálódása (az ioncsere kapacitás csökkenése) miatt, az adszorpció kisebb mértékű, mint semleges és lúgos kémhatás esetén.

Megfelelő pH-tartományban, a gyenge bázis és gyenge sav karakterű peszticidek enyhén poláris molekulái is ionizálódnak. A *gyenge bázisok* (pl. az s-triazinok, s-triazolok, diazinok) savanyú közegben protont vesznek fel, s kationként viselkednek. Semleges és lúgos talajokban viszont nincsenek ionos állapotban, ezért jóval gyengébben adszorbeálódnak (molekulaadszorpció). A *gyenge savak* (pl. az aromás karbonsavak, fenoxi-alkán-karbonsavak, halogénezett alifás karbonsavak) pedig savas közegben semleges molekulák, gyengén lúgos és lúgos kémhatásnál azonban protonvesztéssel anionokká alakulnak. A nem disszociált molekulákat gyenge fizikai erőkkel kötik, az anionos formákat pedig taszítják a főként negatív töltésű talajkolloidok. A gyenge szerves savak (2-4 D, dikamba, pikloram stb.) tehát számottevő mennyiségben csak savanyú kémhatású és nagy szervesanyag-tartalmú talajokban adszorbeálódnak (SENESI & TESTINI, 1982; MCBRIDE, 1994).

A *nem ionos és nem poláris* molekulákból álló vegyületek az előbb említetteknél jóval gyengébben és jóval kisebb mértékben kötődnek a talaj szilárd fázisához. Főként a humuszanyagok hidrofób gyökei, hidrofób felületelemei (pl. a humuszsavak alifás oldalláncai, s a lipidszerű komponensek) tudják ezeket adszorbeálni. WALKER & CRAWFORD (1968) szerint a jelenség azzal magyaráz-

ható, hogy a hidrofób molekulák „kiszorulnak” a vizes fázisból, s a felület olyan részein halmozódnak fel, ahol az oldószer (a víz) nem képes velük konkurálni az adszorpciós helyekért. A vízben nem oldódó szilárd anyagok, pl. a többgyűrűs PAH vegyületek, vagy a nagyobb klóratomszámú PCB-k visszatartásában a talaj mechanikai szűrőképessége is jelentős szerepet játszik.

Közleményünk a mezőgazdasági területeken általánosan használt két herbicid, valamint a főként szennyvíziszapokkal és légköri üledékekkel talajba kerülő policiklikus aromás szénhidrogén vegyületek (PAH) adszorpciójának/mobilitásának értékelésével foglalkozik.

Anyagok és módszerek

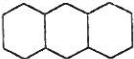
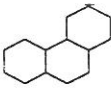
A kiválasztott modellvegyületeket és azok néhány jellemzőjét az 1. táblázat mutatja.

Adszorbensként egy humuszos homoktalaj és egy mészlepedékes csernozjom talaj (vályog talaj) 20-35 cm-es rétegéből vett mintákat használtunk.

A *homoktalaj* fontosabb jellemzői: $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) = 6,71$; szervesanyag-tartalom (Hu %) = 0,57 %; Szerves-C = 0,33 %; T = 10,5 me/100 g; az iszap + agyag mennyisége = 11,40 %. Az agyagos részben domináló ásványok: illit (64 %) >> klorit (12 %) \approx illit-klorit közberétegződés.

1. táblázat

A modellanyagként használt szerves mikroszennyezők néhány jellemzője

(1) A szennyező anyag neve			(5) Ható- anyag %	(6) Oldható- ság*, mg/l (20 °C-on)
(2) Közhasználatú	(3) Kémiai	(4) Kereskedelmi		
a) Metobromuron	3-(4-bróm-fenil)- 1-metil-1-metoxi- karbamid	Patoran 50 WP	50	335,0 (330,00**)
b) Terbutrin	4-terc.-butil-amino -2-etil-amino- 6-metil-tio- 1,3,5-triazin	Igram 50 WP	50	49,40 (58,00**)
c) Antracén		Antracén	100	0,397
d) Fenantrén		Fenantrén	100	1,092 (1,200**)

* Kísérleti adatok, ** irodalmi adatok

A vályog talaj jellemzői: $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) = 6,5$; szervesanyag-tartalom (Hu %) = 2,50 %; Szerves-C = 1,45 %; T = 27,5 me/100 g; az iszap + agyag mennyisége = 51,5 %. Uralkodó agyagásványok: illit (37 %) > montmorillonit (20 %) > illit-montmorillonit (15 %) > klorit.

A talaj általános jellemzőit a szokásos módon (BALLENEGGER & DI GLÉRIA, 1962), az agyagos rész ásványösszetételét pedig röntgendiffrakciós módszerrel határoztuk meg.

A szerves mikroszennyezők vizsgálata az US EPA által és az Európai Községben előírtak szerint, GC/MS (gázkromatográf/tömegspektrométer) technikával történt. A méréseket Dinya Zoltán tudományos főmunkatárs (Kossuth Lajos Tudományegyetem) végezte.

Az adszorpciós izotermák felvételéhez mindegyik vizsgált vegyületből telített oldatot, s ezekből különböző koncentrációjú oldatsorozatokat készítettünk, majd a légszáraz talajminták 10-10 g-jához 50-50 ml herbicid-, ill. PAH-tartalmú oldatot adva, a szuszpenziót az adszorpciós egyensúly létrejöttéig rázattuk. A folyadékfázis elválasztása és koncentrációjának mérése után, az adszorbeált mennyiségeket (q_e) a

$$q_e = (c_o - c_e) \frac{V}{m}$$

összefüggéssel számítottuk.

Jelölések: c_o = a vizsgált anyagok kezdeti koncentrációja az oldatban, mg/l (=µg/ml); c_e = az anyag koncentrációja a folyadékfázisban az egyensúly beállta után, mg/l (=µg/ml); V = az oldat térfogata, liter; m = az adszorbens tömege, kg; V/m = a hígítás, ami ebben a kísérletsorozatban 5.

Eredmények és értékelés

A szerves szennyezők megkötődésének és mobilitásának becsléséhez szükséges, az adott rendszerre érvényes adszorpciós jellemzők ismerete. Az értékelés alapjául az adszorpciós/deszorpciós izotermák és a megoszlási hányadosok szolgálnak.

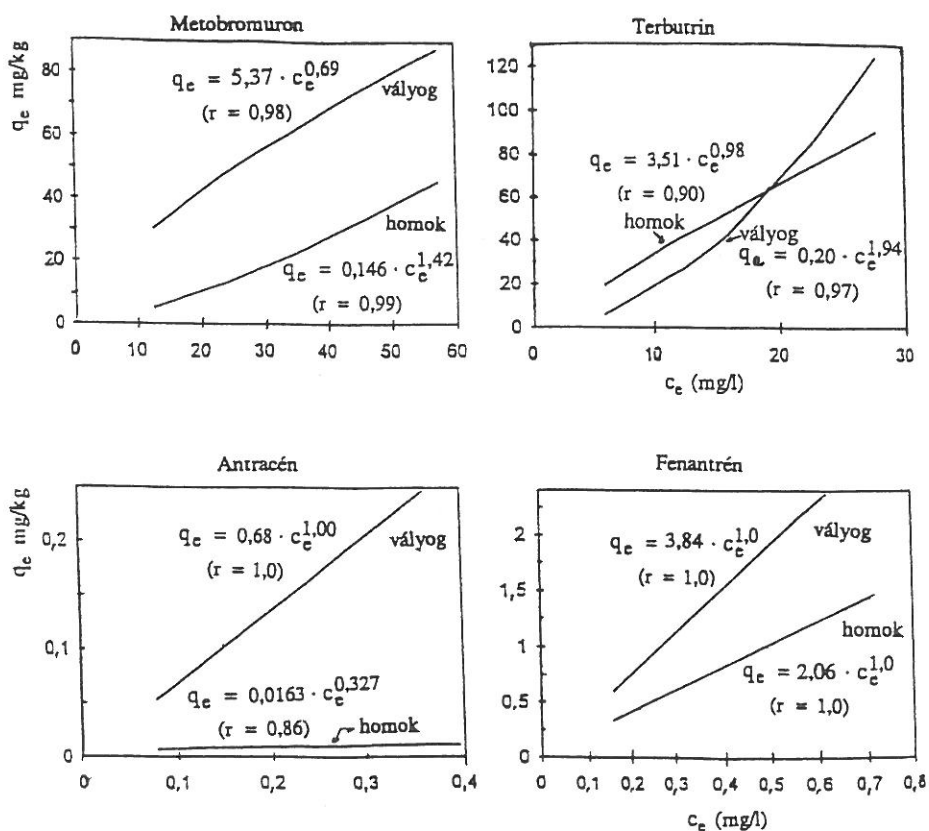
Adszorpciós izotermák és megoszlási egyensúlyok

Az adszorpciós izotermák, az uralkodó kölcsönhatásoktól függően, különböző (homorú, domború vagy lineáris) lefutásúak lehetnek.

Az általunk vizsgált rendszerekben mind a három izotermatípus előfordul (1. ábra), ezért a mért adatok egységes értékelését csak a Freundlich-egyenlet alapján lehet elvégezni. Eszerint:

$$q_e = k_F \cdot c_e^n \quad (1)$$

ahol k_F = a Freundlich-féle konstans; n = az adszorpciós kölcsönhatások energiájával összefüggő konstans; q_e és c_e ugyanazt jelenti, mint az előző képletben. A konstansok értéke az (1) egyenlet linearizált formájából számítható.



1. ábra

A vizsgált peszticidek és PAH vegyületek adszorpciós izotermái csernozjom talajon (vályog talaj) és humuszos homoktalajon

Domború izotermáknál $n < 1$, ami azt tükrözi, hogy az adszorbens aktív pontjai szelektivitásuk sorrendjében kötik meg az anyagokat, s a kisebb energiájú helyeken csak akkor jön létre adszorpció, ha az oldott anyag koncentrációja elég nagy. *Homorú* adszorpciós izoterma esetén ($n > 1$) az előzővel ellentétes hatás érvényesül, azaz a kezdetben (vagy a kisebb oldottanyag-koncentráció mellett) adszorbeálódott molekulák a felület olyan módosulását idézik elő, amelyik kedvez a további részecskék adszorpciójának (pl. csökken a felület polaritása és esetleges taszító hatása). A *lineáris* izoterma ($n = 1$ és $q_e = k_F \cdot c_e$) azokat a kölcsönhatásokat jellemzi, amelyekben a szilárd fázis adszorbeáló képességét, adott körülmények között, a c_e és q_e értéke nem befolyásolja.

A *megoszlási hányados* (megoszlási koefficiens), k_d , az adszorbeálódó anyagnak a szilárd és folyékony fázis közötti egyensúlyi megoszlását mutatja:

$$k_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (2a)$$

mértékegysége, dm^3/kg , vagy cm^3/g .

Mivel a szerves szennyezők túlnyomó többsége a humuszanyagokhoz szelektíven kötődik, a k_d megoszlási hányados mellett, a talaj szervesanyag-tartalmára ($\text{Hu \%} = \text{OM \%}$) és/vagy szerves-szén-tartalmára (OC \%) vonatkoztatott megoszlási hányados (a k_{OM} és a k_{OC}) is fontos információkat szolgáltat (KARICKHOFF et al., 1979; CHIOU et al., 1983):

$$k_{\text{OM}} = \frac{k_d}{\text{OM \%}} \cdot 100 \quad \text{és} \quad k_{\text{OC}} = \frac{k_d}{\text{OC \%}} \cdot 100 = k_{\text{OM}} \cdot 1,724, \quad (2b)$$

ahol OM \% = szerves anyag %, OC \% = szerves szén %.

Az előzőekből következik, hogy ha az adszorpció izoterma lineáris, akkor $k_d = k_F$. Nem lineáris izotermát adó anyagoknál pedig az oldatbeli koncentrációtól függően változik a k_d , ezért a megoszlást csak egy *megoszlási függvény*nel lehet leírni. Egyensúlyi rendszereknél az (1) egyenlet c_e -vel történő elosztásával kapott összefüggéssel számítható a megoszlási koefficiens (FILEP et al., 1979; SCHWARZENBACH et al., 1993),

$$k_d = \frac{a_e}{c_e} = k_F \cdot c_e^{n-1}, \quad (3a)$$

végtelen kicsi (infinitesimális) változásokra pedig

$$k_d = \frac{dq_e}{dc_e} = k_F \cdot n \cdot c_e^{n-1}. \quad (3b)$$

Az adszorpció paraméterek jellemzése

A metobromuron és a terbutrin megoszlását jellemző adatokat a 2. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatból és az 1. ábrából az tűnik ki, hogy a *csernozjom* (vályog) talajon a metobromuron adszorpció izotermája enyhén domború, a terbutriné pedig kifejezetten homorú. Ebből, valamint a 2. táblázatban szereplő k_d és k_{OM} értékekből az következik, hogy a csernozjom talajnál a metobromuron adszorpció affinitása akkor nagyobb, ha a vegyület kis koncentrációban van jelen. Nagyobb herbicidtartalmú oldatok esetén ezért az anyag kisebbik hányada erősen, a túlnyomó része pedig viszonylag gyengén kötődik a szilárd fázishoz. A terbutrinnal ezzel éppen ellenkező tendencia mutatkozott. A *homoktalaj*nál a metobromuron izotermája enyhén homorú ($n = 1,42$), s az adszorpció jóval kisebb mértékű volt, mint a vályogtalajon. A terbutrin izotermája viszont csaknem lineárisnak adódott ($n = 0,98$), s kisebb koncentrációknál

2. táblázat

A szerves mikroszennyezők egyensúlyi megoszlása a vizsgált rendszerekben

(1) Talaj	c_o mg/l	c_e mg/l	q_e mg/kg	q_e/c_e	k_d (szám.)	k_{OM}
<i>A. Metobromuron (Patoran 50 WP)</i>						
a) Csernozjom (vályog)	13,40	8,40	25,00	2,98	2,77	110,81
	26,80	19,50	36,50	1,87	2,13	85,20
	33,50	24,00	47,50	1,98	2,00	80,00
	40,20	28,70	57,50	2,00	1,89	75,61
	53,60	39,40	71,00	1,80	1,72	68,80
	67,00	50,50	82,50	1,63	1,59	63,61
b) Humuszos homok	13,40	12,30	5,50	0,45	0,42	73,82
	26,80	24,10	13,50	0,56	0,56	98,43
	33,50	30,10	17,00	0,56	0,61	107,22
	40,20	36,00	21,00	0,58	0,65	114,25
	53,60	45,90	34,00	0,74	0,73	128,31
	67,00	57,40	48,00	0,84	0,80	140,62
<i>B. Terbutrin (Igram 50 WP)</i>						
a) Csernozjom (vályog)	4,90	4,10	4,00	0,98	0,75	30,00
	9,88	8,50	6,90	0,81	1,49	59,60
	19,76	13,10	33,30	2,54	2,25	90,01
	24,70	15,90	44,00	2,77	2,69	107,61
	29,64	18,50	55,70	3,01	3,13	125,21
	39,52	20,60	94,60	4,59	3,43	137,21
	49,40	27,60	109,90	3,95	4,52	180,81
b) Humuszos homok	9,88	5,70	20,90	3,67	3,38	594,11
	19,76	12,50	36,30	2,90	3,34	587,08
	24,70	15,50	46,00	2,97	3,33	585,32
	29,64	16,20	67,20	4,15	3,32	583,56
	39,52	22,70	84,10	3,70	3,29	578,29
	49,40	31,40	490,00	2,87	3,27	574,77
<i>C. Antracén</i>						
a) Csernozjom (vályog)	0,0794	0,0699	0,0476	0,6804	0,6800	27,20
	0,1191	0,1048	0,0713	0,6801	0,6800	27,20
	0,1985	0,1747	0,1188	0,6799	0,6800	27,20
	0,2320	0,2097	0,1426	0,6801	0,6800	27,20
	0,3176	0,2796	0,1902	0,6802	0,6800	27,20
	0,3970	0,3495	0,2377	0,6800	0,6800	27,20
b) Humuszos homok	0,0794	0,0780	0,0070	0,0897	0,0907	15,94
	0,1191	0,1173	0,0090	0,0767	0,0689	12,11
	0,1985	0,1966	0,0090	0,0483	0,0488	8,58
	0,2382	0,2365	0,0083	0,0351	0,0430	7,56
	0,3176	0,3154	0,0111	0,0350	0,0354	6,22
	0,3970	0,3943	0,0137	0,0346	0,0305	5,36

2. táblázat folytatása

(1) Talaj	c_o mg/l	c_e mg/l	q_e mg/kg	q_e/c_e	k_d (szám.)	k_{OM}
<i>D. Fenantrén</i>						
a) Csernozjom (vályog)	0,2184	0,1234	0,4751	3,8500	3,8400	153,61
	0,3276	0,1851	0,7126	3,8502	3,8400	153,61
	0,5460	0,3085	1,1877	3,8501	3,8400	153,61
	0,6552	0,3717	1,4175	3,8136	3,8400	153,61
	0,8736	0,4936	1,9002	3,8500	3,8400	153,61
	1,0920	0,6170	2,3753	3,8500	3,8400	153,61
b) Humuszos homok	0,2184	0,1547	0,3187	2,0602	2,0600	362,09
	0,3276	0,2320	0,4780	2,0603	2,0600	362,09
	0,5460	0,3867	0,7965	2,0597	2,0600	362,09
	0,6552	0,4640	0,9560	2,0603	2,0600	362,09
	0,8736	0,6187	1,2745	2,0600	2,0600	362,09
	1,0920	0,7734	1,5930	2,0597	2,0600	362,09

Megjegyzés: c_o = a vizsgált anyag kezdeti koncentrációja az oldatban; c_e = az anyag koncentrációja a folyadékfázisban az egyensúly beállta után; q_e = az adszorbeált mennyiség; k_d = megoszlási koefficiens; k_{OM} = a talaj szervesanyag-tartalmára vonatkoztatott megoszlási hányados

több anyag adszorbeálódott a homokon, mint a csernozjom talajon. Figyelemre méltó továbbá, hogy homoktalajnál a terbutrinra kapott k_{OM} értékek kiemelkedően nagyok.

Az antracén és fenantrén megoszlási értékei (2. táblázat), s az 1. ábrán látható adszorpciós izotermák szerint a fenantrént számottevő mennyiségben kötik meg a vizsgált talajok. A vízben jóval gyengébben oldódó antracénből a vályog talaj is csak nagyon keveset, a homoktalaj pedig csupán elenyésző mennyiséget tud adszorbeálni. A k_d és k_{OM} értéket összehasonlítva látható, hogy mindkét vegyület molekulái elsősorban a talaj humuszanyagaihoz kötődnek.

Általánosan érvényes, hogy domború izotermát adó anyagoknál a c_o (és c_e) növekedésével a k_d és k_{OM} értéke csökken, homorú izotermák esetén pedig éppen ekkor nő a k_d és k_{OM} .

A szennyező anyagok mozgékonyágának becslése

Az adszorpciónak az érintett anyagok mozgását befolyásoló - a mozgást fékező - hatását egy késleltetési (retardációs) faktorról lehet számításba venni (HASHIMOTO et al., 1964; FREEZE & CHERRY, 1979; YONG et al., 1992; HEMOND & FECHNER, 1994).

A késleltetési faktor (R_f) definíciója:

$$R_f = \frac{\text{a kemikália tömege az oldatban} + \text{a kemikália tömege az adszorbenszen}}{\text{a kemikália tömege az oldatban}}$$

azaz

$$R_f = \frac{c_e \cdot \theta + q_e \cdot \rho}{c_e \cdot \theta} = 1 + \frac{\rho}{\theta} \cdot \frac{q_e}{c_e} = 1 + \frac{\rho}{\theta} \cdot k_d, \quad (4)$$

tehát az R_f egyenesen arányosan változik a k_d -vel.

Jelölések: ρ = a talaj térfogattömege, g/cm³; θ = a talajnak az a nedvességtartalma, amelyiknél az áramlás végbemegy, cm³/cm³.

Az R_f -et vagy a k_d -t az adszorbeálódó anyagok mozgását leíró konvektív-diszperzív modellekben is figyelembe veszik (VAN GENUCHTEN & CLEARY, 1979; RAO et al., 1979; SMETTEM, 1986; BOUCHARD et al., 1989; HARMON et al., 1989 és mások). Az egyes anyagok mozgékonyságának közelítő becslése azonban nemcsak a számítógépre alapozott modellekkel, hanem jóval egyszerűbb összefüggésekkel is megoldható (HELLING, 1971; HAMAKER, 1975; VINK & ROBERT, 1992). Az általunk javasolt egyenlet a következő megfontolásokon alapszik.

Mivel az R_f értéke azt mutatja, hogy az oldószer (a víz) mozgásának a sebessége vagy az átázott talajréteg vastagsága hányszorosa az adszorbeálódó anyag mozgási sebességének, illetve az anyag által megtett úthossznak, felírható, hogy

$$\frac{v_{viz}}{v_{kem}} = \frac{X_{viz}}{X_{kem}} = 1 + \frac{\rho}{\theta} \cdot k_d, \quad (5a)$$

ahol v_{viz} és X_{viz} a víz szivárgási sebessége, ill. a beázási mélység; v_{kem} és X_{kem} pedig a kemikália mozgására vonatkozó értékek.

A vizsgált vegyület lemosódása az (5a)-ból kifejezhető, mint

$$X_{kem} = X_{viz} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\rho}{\theta} \cdot k_d} = \frac{X_{viz}}{R_f} \quad (5b)$$

A beázási mélység (X_{viz}) a talaj szabadföldi vízkapacitásától (VK), a talaj beázás előtti nedvességtartalmától (θ') és a felszínre került esővíz vagy öntözővíz mennyiségétől függ. Egy V térfogatú csapadékvízből egy-egy talajréteg csak a szabadföldi vízkapacitás eléréséhez szükséges - a talaj nedvességhiányának megfelelő - mennyiséget képes visszatartani. A leszivárgó víz tehát csak olyan vastag réteget tud átnedvesíteni, amelynek a nedvességhiánya (NH) éppen egyenlő a V víztérfogattal: $V = (VK - \theta') = X \cdot NH$, azaz $X = V/NH$.

A fentieket figyelembe véve:

A fentieket figyelembe véve:

$$X_{kem}(cm) = \frac{V}{NH} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\rho}{\theta} \cdot k_F \cdot c^{n-1}} \quad (6)$$

Jelölések és mértékegységek: V = a talajba szivárgó víz mennyisége, cm (=0,1 mm) vízborítás; NH és θ = a vízhiány, ill. a talajnedvesség térfogati aránya, cm^3/cm^3 (térfogatszázalék/100), mértékegység nélküli viszonyszám; ρ = a talaj térfogattömege, g/cm^3 (=kg/dm³); $k_F \cdot c^{n-1}$ = a megoszlási függvény (3a egyenlet), melyben a k_F mértékegysége cm^3/g vagy dm^3/kg . Ha $n = 1$, akkor $c^{n-1} = 1$ és $k_F = k_d$. Kétfázisú (vízzel teljesen telített) talaj esetén $\theta = VK_{max}$, kis és közepes intenzitású csapadék beszivárgásakor pedig $\theta \approx 0,6-0,8 VK_{max}$. A V/NH a víz beszivárgásának és a nem adszorbeálódó anyagok bemosódásának mélységét adja meg.

A modellvegyületeknek a (6) egyenlet alapján számított mozgékonyasága, a két vizsgált talaj adott fizikai állapota és nedvességtartalma esetén - kétfázisú rendszerben történő vízmozgását feltételezve - a 3. táblázatban látható.

A számításhoz szükséges talajfizikai jellemzőkhöz a következő értékeket rendeltük. *Vályogtalaj*: $p = VK_{max} = 0,48$; $VK = 0,34$; $\theta^* = 0,16$; $NH = 0,18$; $\rho = (1-p) \rho_{sz} = 1,37$, ahol p a pórhushányad ($P\%/100$), cm^3/cm^3 és ρ_{sz} = a szilárd fázis sűrűsége (2,65). *Homoktalaj*: $p = VK_{max} = 0,42$; $VK = 0,14$; $\theta^* = 0,06$; $NH = 0,08$; $\rho = 1,54$.

3. táblázat

A vizsgált vegyületek elmozdulása a talajban, különböző mennyiségű kilúgzó víz hatására

(1)			V/NH (cm)		X _{kem} (cm)	
Szerves vegyület	k _d	R _f	V=2	V=5	V=2	V=5
A. Csernozjom (vályog) talaj						
Metobromuron	2,02	6,765	11,1	27,78	1,64	4,10
Terbutrin	2,61	8,449	11,1	27,78	1,31	3,28
Antracén	0,68	2,940	11,1	27,78	3,78	9,45
Fenantrén	3,84	11,960	11,1	27,78	0,93	2,32
B. Homoktalaj						
Metobromuron	0,63	3,31	25,0	62,50	7,55	18,88
Terbutrin	3,32	13,17	25,0	62,50	1,90	4,74
Antracén	0,053	1,19	25,0	62,50	20,93	52,33
Fenantrén	2,06	8,55	25,0	62,50	2,92	7,30

A táblázat szerint a kemikáliák lemosódása (X_{kem} , cm), azonos mennyiségű leszivárgó víz hatására, a feltételezett fizikai állapotú homoktalajban lényegesen nagyobb, mint a vályogtalajban, éspedig:

$$X_{\text{kem}} (\text{homok})/X_{\text{kem}} (\text{vályog}) = \text{antracén} > \text{metobromuron} > \text{fenantrén} > \text{terbutrin.}$$

$$(5,53) \quad (4,60) \quad (3,14) \quad (1,45)$$

Hangsúlyozzuk, hogy a fenti egyszerű megközelítés alapján becsült értékek elsősorban a különböző anyagok relatív mobilitásának kifejezésére, s lemosódási hajlamának összehasonlítására alkalmasak. Az anyagok összetett mozgásának leírásához számítógépre alkalmazott, sokparaméteres modellekre van szükség.

Összefoglalás

Két peszticid és két policiklikus aromás szénhidrogén (1. táblázat) megoszlási egyensúlyát és adszorpciós izotermáját értékeltük, adszorbensként csernozjom (vályog) talajt és humuszos homoktalajt használva. Az adszorpciós affinitást a K_d megoszlási hányadossal és a Freundlich-féle izotermaegyenlet paramétereivel (2. táblázat) jellemezve rámutattunk, hogy ha az izoterma nem lineáris, a megoszlást csak egy megoszlási függvénynel (3a egyenlet) lehet leírni.

A vizsgált anyagok talajbani mozgékonyságának becsléséhez - a retardációs faktort is tartalmazó - egyszerű összefüggést (6. egyenlet) javasoltunk. Bizonyítottuk, hogy az egyenlet alkalmas a különböző anyagok lemosódási hajlamának kifejezésére.

Irodalom

- BALLENEGGER R. & DI GLÉRIA J. (Szerk.), 1962. Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. Mezőgazd. Kiadó. Budapest.
- BOUCHARD, D. C., ENFIELD, C. G. & PIWONI, M. D., 1989. Transport processes involving organic chemicals. In: Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. (Eds.: SAWHNEY, B. L. & BROWN, K.). SSSA Spec. Publ. No. 22. 349-371. SSSA, Inc. Madison.
- BRÜMMER, G., 1989. Organische Schadstoffe. In: Lehrbuch der Bodenkunde. (Eds.: SCHEFFER, R. & SCHACHTSCHABEL, P.). 334-344. Ferdinand Enke Verl. Stuttgart.
- CHIOU, C. T., PORTER, P. E. & SMEDDING, D. W., 1983. Partition equilibria of non-ionic organic compounds between soil organic matter and water. Environm. Sci. Technol. 17. 227-231.
- FILEP GY., KÓNYA J. & KÁPOSZTÁSSY A-NÉ, 1979. Herbicidek talajbani adszorpciójának értékelése. Agrokémia és Talajtan. 28. 181-194.
- FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A., 1979. Groundwater. Prentice Hall, Inc. London.
- HAMAKER, J. W., 1975. Leaching of organic chemicals. In: Environmental Dynamics of Pesticides. (Eds.: HAQUE, R. & FREED, V. H.). 1-30. Plenum Press. New York.

- HARMON, T. C., BALL, W. P. & ROBERTS, P. V., 1989. Nonequilibrium transport of organic contaminants in groundwater. In: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. (Eds.: SAWHNEY, B. L. & BROWN, K.) SSSA Spec. Publ. No. 22. 405-437. SSSA, Inc. Madison.
- HASHIMOTO, I., DESPHANDE, K. B. & THOMAS, H. C., 1964. Péclet numbers and retardation factors for ion exchange columns. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 3. 213-218.
- HELLING, C. S., 1971. Pesticide mobility in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35. 732-748.
- HEMOND, H. F. & FECHNER, E. J., 1994. *Chemical Fate and Transport in the Environment*. Academic Press. New York.
- KARICKHOFF, S. W., BROWN, D. S. & SCOTT, T. A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants in natural sediments. *Water Res.* 13. 241-248.
- LITZ, N., 1992. Organische Verbindungen. In: *Handbuch des Bodenschutzes*. (Ed.: BLUME, H. P.) 353-400. Ecomed. Landsberg/Lech.
- MCBRIDE, M. B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press. Oxford.
- NEELY, W. B., 1982. Organising data for environmental studies. *Environm. Toxicol. Chem.* 1. 259-266.
- RAO, P. S. C. et al., 1979. Evaluation of conceptual models for describing non-equilibrium adsorption-desorption of pesticides during steady-flow in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43. 22-28.
- SAMULLAH, Y., 1990. *Prediction of the Environmental Fate of Chemicals*. Elsevier. Amsterdam.
- SCHWARZENBACH, R. P. et al., 1993. *Environmental Organic Chemistry*. J. Wiley & Sons, Inc. New York.
- SENESE, N. & TESTINI, C., 1982. Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acids. *Geoderma*. 28. 129-146.
- SMETTEM, K. R. J., 1986. Solute movement in soils. In: *Solute Processes*. (Ed.: TRUDGILL, S. T.) 141-165. J. Wiley & Sons, Inc. New York.
- VAN GENUCHTEN, M. TH. & CLEARY, R. W., 1979. Movement of solutes in soil: computer-simulated and laboratory results. In: *Soil Chemistry. B. Physico-Chemical Models*. (Ed.: BOLT, G. H.) 349-386. Elsevier. Amsterdam.
- VINK, J. P. M. & ROBERT, P. C., 1992. Adsorption and leaching behaviour of the herbicide alachlor in a soil specific management. *Soil Use and Management*. 8. 26-30.
- WALKER, A. & CRAWFORD, D. V., 1968. The role of organic matter in adsorption of the triazine herbicides in soil. In: *FAO/IAEA Ser. Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies*. 91-108. IAEA. Vienna.
- YONG, R. N., MOHAMED, A. M. O. & WARKENTIN, B. P., 1992. *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Elsevier. Amsterdam.

Fixation and Mobility of Organic Microcontaminants in Soils

G. FILEP

University of Agricultural Sciences, Debrecen (Hungary)

Summary

Equilibrium distributions and adsorption isotherms were evaluated for two pesticides and two polycyclic aromatic hydrocarbons (Table 1) acting as adsorbents in chernozem (loamy) and humous sandy soils. The main characteristics of the *chernozem soil*: pH(H₂O): 6.5; organic matter content (Hu %): 2.50%; Organic-C: 1.45%; T: 27.5 meq/100 g; amount of silt+clay: 51.5%. Dominant clay minerals: illite (37%) > montmorillonite (20%) > illite-montmorillonite (15%) > chlorite. The *sandy soil* had the following characteristics: pH(H₂O): 6.71; organic matter content (Hu %): 0.57%; Organic-C: 0.33%; T: 10.5 meq/100 g; amount of silt+clay: 11.40%. Dominant minerals in the clay fraction: illite (64%) >> chlorite (12%) ≈ illite-chlorite.

When characterizing the adsorption affinity by means of the distribution quotient k_d and the parameters of Freundlich's isotherm equation it was found that the isotherm was non-linear and that the distribution could only be described using a distribution function (Equation 3a).

A simple correlation containing the retardation factor (R_f) was used to estimate the mobility of the experimental materials in the soil (Equation 6), where X_{kem} = penetration of the chemical, cm; V = quantity of water seeping into the soil, cm (=0.1 mm) water coverage; $NH = WD = (FC - \theta')$, where WD = water deficiency, FC = field capacity, θ' = volume ratio of soil moisture, no units; θ = soil moisture content at which flow takes place, no units; ρ = soil volume mass, g/cm³ (= kg/dm³); $k_F \cdot c^{n-1}$ = distribution function (Equation 3a), in which the units of k_F are cm³/g or dm³/kg. If $n = 1$, $c^{n-1} = 1$ and $k_F = k_d$.

In the case of a two-phase soil (completely saturated with water) $\theta = MMC$ (maximum moisture capacity), while in the case of the seeping in of slight or medium rainfall $\theta = 0.6-0.8 MMC$. V/NH demonstrates the depth of water seepage and the leaching of non-adsorbed substances.

Table 1. Various characteristics of the organic microcontaminants used as model substances. (1) Name of the contaminant. a) Metobromuron, b) Terbutrin, c) Anthracene, d) Phenanthrene. (2) Common name, (3) Chemical name, (4) Trade name. (5) Active agent, %. (6) Solubility, mg/l (at 20°C). * Experimental data, ** Literary data.

Table 2. Equilibrium distribution of metobromuron (Patoran 50WC), terbutrin (Igran 50WC), Anthracene and Phenanthrene in the system examined. (1) Soil. a) Chernozem (loam), b) Humous sand. Remarks: c_o = initial concentration of the studied organic compound in the solution; c_e : the concentration of the studied organic compound in the liquid phase after reaching equilibrium; q_e : absorbed amount; k_d : distribution quotient; k_{OM} : distribution quotient related to the organic matter content of soil.

Table 3. Migration of the compounds studied in the soil as the result of various quantities of leaching water. (1) Organic compound. A. Chernozem (loamy) soil. B. Humous sandy soil. *Remarks:* k_d : distribution quotient; R_f : retardation factor; V/NH : the depth of water seepage and the leaching of non-adsorbed substances; X_{kem} : penetration of the chemical, cm.

Figure 1. Adsorption isotherms of the pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons examined in chernozem (loamy) soil and humous sandy soil.